

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 06-084542

(43)Date of publication of application : 25.03.1994

(51)Int.Cl.

H01M 10/40

(21)Application number : 04-260756

(71)Applicant : SANYO ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 02.09.1992

(72)Inventor : OSHITA RYUJI
TAKAHASHI MASATOSHI
SUEMORI ATSUSHI
SAITO TOSHIHIKO
NISHIO KOJI

(54) NONAQUEOUS ELECTROLYTIC SOLUTION SECONDARY BATTERY

(57)Abstract:

PURPOSE: To reduce the lowering of a battery capacity even at a low temperature not higher than -20°C by using a mixed solvent of a predetermined amount of ethylene carbonate and cyclic carbonic ester and a cyclic carbonic ester for the solvent of a nonaqueous electrolytic solution.

CONSTITUTION: A mixed solvent consisted of cyclic carbonic ester of 10 to 30% by weight and non-cyclic carbonic ester of 20 to 80% by weight, which is at least one kind selected from the group of ethylene carbonate of 10 to 50% by weight, propylene carbonate and the like is used for the solvent of a nonaqueous electrolytic solution. And for non-cyclic carbonic ester, dimethyl carbonate and/or diethyl carbonate are used. For carbon materials capable of absorbing and discharging lithium, coke, preferably an organic sintered substance made by sintering refined coke of not less than 99% in purity, cellulose and the like, graphite, glassy carbon and the like are used. Thereby, the lowering of a battery capacity at a low temperature not higher than -20°C can be reduced.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 01.07.1999

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 08.01.2002

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

JP-A-6-84542

Published on March 25, 1994

(19)日本国特許庁(JP)

(12)公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-84542

(43)公開日 平成6年(1994)3月25日

(51)Int.Cl.⁵

H 0 1 M 10/40

識別記号

A

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

審査請求 未請求 請求項の数3(全10頁)

(21)出願番号 特願平4-260756

(22)出願日 平成4年(1992)9月2日

(71)出願人 000001889

三洋電機株式会社

大阪府守口市京阪本通2丁目5番5号

(72)発明者 大下 竜司

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 高橋 昌利

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 末森 敦

大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(74)代理人 弁理士 松尾 智弘

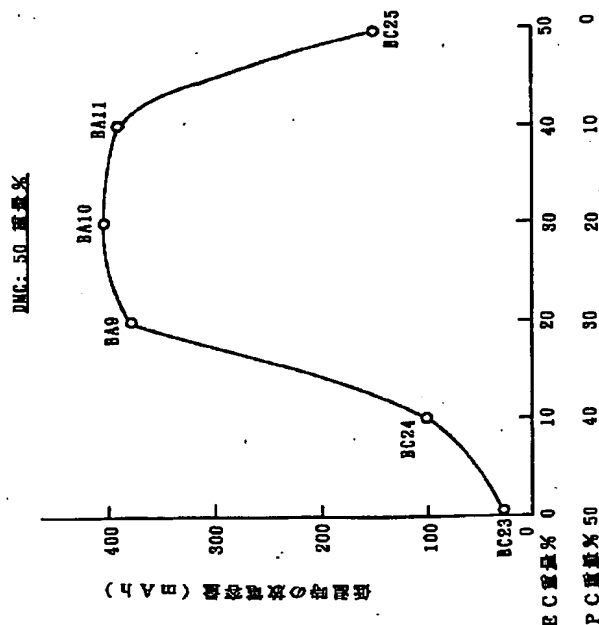
最終頁に続く

(54)【発明の名称】 非水系電解液二次電池

(57)【要約】

【構成】リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とする非水系電解液二次電池であって、非水系電解液の溶媒として、エチレンカーボネート(A)10~50重量%と、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステル(B)10~30重量%と、非環状炭酸エステル(C)20~80重量%とからなる混合溶媒が使用されてなる。

【効果】低温下での容量低下が小さい。



【特許請求の範囲】

【請求項 1】リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とする非水系電解液二次電池であって、非水系電解液の溶媒として、エチレンカーボネート (A) 10~50 重量%と、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステル (B) 10~30 重量%と、非環状炭酸エステル (C) 20~80 重量%とからなる混合溶媒が使用されていることを特徴とする非水系電解液二次電池。

【請求項 2】前記非環状炭酸エステル (C) が、ジメチルカーボネート及び/又はジエチルカーボネートである請求項 1 記載の非水系電解液二次電池。

【請求項 3】前記炭素材料は、その X 線回折における格子面 (002) 面の d 値が 3.40 Å 以下、又は、その X 線回折における c 軸方向における結晶子の大きさ Lc が 150 Å 以上である請求項 1 記載の非水系電解液二次電池。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、非水系電解液二次電池に係わり、特に低温特性の改良を目的とした非水系電解液中の溶媒の改良に関する。

【0002】

【従来の技術及び発明が解決しようとする課題】近年、非水系電解液二次電池の負極材料として、可撓性に優れること、モッシー状のリチウムが電析するおそれがないことなどの理由から、黒鉛などの炭素材料が、従前の金属リチウム (板や箔) に代わる負極材料として検討されている。特に、黒鉛は、リチウムを吸蔵・放出可能な量 (容量) が多いため最近とみにその実用化が検討されている負極材料である。

【0003】しかしながら、黒鉛にはコークスに比し数多くの活性点が存在するため、この系の電池の電解液溶媒として、プロピレンカーボネートやブチレンカーボネートなどの易分解性の環状炭酸エステルを単独使用すると、これらが活性点に吸着されて分解ガスを発生するため、充電時にリチウムの黒鉛への挿入が妨げられたり、放電時にガス過電圧に因る分極が大きくなったりして、電池容量が減少するという問題があることが分かった。

【0004】本発明者らによる研究の結果、この問題は、易分解性のプロピレンカーボネートなどに代えて難分解性のエチレンカーボネートを使用すれば解決し得ることが分かった。特に、エチレンカーボネートと沸点の低い非環状炭酸エステルとの混合溶媒は、電解液溶媒として概ね優れた物性を有することが分かった。

【0005】しかしながら、環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネート一種単独を使用した非水系電解液は凝固点 (融点) が比較的高いため低温におけるイオン導電性が悪く、このためこの系の非水系電解液を使用した

電池には、-20°C 以下の低温下において電池容量が極端に低下するという問題があることが分かった。

【0006】これは、凝固点が 39~40°C 程度のエチレンカーボネートをジメチルカーボネートなどの非環状炭酸エステルとの混合溶媒として使用した場合でも、非水系電解液の凝固点は、混合による凝固点降下分を見込んでも、せいぜい -20°C 程度にしかならないためと推察される。

【0007】本発明は、以上の事情に鑑みなされたものであって、その目的とするところは、-20°C 以下の低温下においても電池容量の低下が小さい非水系電解液二次電池を提供するにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するための本発明に係る非水系電解液二次電池 (以下、「本発明電池」と称する。) は、リチウムを吸蔵放出可能な炭素材料を負極材料とする非水系電解液二次電池であって、非水系電解液の溶媒として、エチレンカーボネート

(A) 10~50 重量%と、プロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート及びビニレンカーボネートよりなる群から選ばれた少なくとも一種の環状炭酸エステル (B) 10~30 重量%と、非環状炭酸エステル (C) 20~80 重量%とからなる混合溶媒が使用されていることを特徴とする。

【0009】本発明におけるリチウムを吸蔵放出可能な炭素材料としては、コークス、好ましくは純度 99% 以上の精製コークス、セルロース等を焼成してなる有機物焼成体、黒鉛、グラッシーカーボン (ガラス状カーボン) などが挙げられる。なお、これらの多孔質炭素材料は一種単独を用いてもよく、必要に応じて 2 種以上を併用してもよい。なかでも、X 線回折における格子面 (002) 面の d 値が 3.40 Å 以下である黒鉛、又は X 線回折における c 軸方向における結晶子の大きさが 150 Å 以上である黒鉛が、リチウムを吸蔵放出可能な量 (容量) が多い点で好ましい。

【0010】これらの炭素材料は、ポリテトラフルオロエチレン (PTFE)、ポリフッ化ビニリデン (PVDF) 等の結着剤と混練して合剤として負極に使用される。

【0011】本発明電池においては、エチレンカーボネート (A) と非環状炭酸エステル (C) とからなる混合溶媒を電解液溶媒とする非水系電解液の低温下における容量低下を防止すべく、所定量の特定の環状炭酸エステル (B)、すなわちプロピレンカーボネート、ブチレンカーボネート又はビニレンカーボネートが配合される。これらの環状炭酸エステル (B) は、一種単独を使用してもよく必要に応じて二種以上併用してもよい。

【0012】非環状炭酸エステル (C) としては、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネートが例示され、これらの非環状炭酸エステル (C) も、一種単独を使用

10

20

30

40

50

してもよく必要に応じて二種以上併用してもよい。

【0013】本発明においては、エチレンカーボネート(A)、環状炭酸エステル(B)及び非環状炭酸エステル(C)の比率が、(A)10~50体積%、(B)10~30重量%と、(C)20~80重量%の範囲に規制される。

【0014】このように、各溶媒成分の比率が規制されるのは、後述する実施例に示すように、上記範囲を外れると低温下における放電容量が低下するからである。

【0015】本発明は、以上述べたように、環状炭酸エステルとしてエチレンカーボネートを単独使用した本発明者らが当初考えた非水系電解液二次電池の低温下における放電容量の低下を小さくするために、エチレンカーボネートに比し凝固点の低い特定の環状炭酸エステルをエチレンカーボネート及び非環状炭酸エステルと所定の比率で混合することとした点に特徴を有する。それゆえ、電池を構成する他の要素、たとえば電解液溶質、正極活物質などについては、従来非水系電解液二次電池用として使用され、或いは提案されている種々の材料を使用することが可能である。

【0016】たとえば電解液溶質としては、 LiPF_6 、 LiBF_4 、 LiCF_3SO_3 、 LiAsF_6 、 LiSbF_6 、 $\text{LiC}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_3$ 、 $\text{LiN}(\text{CF}_3\text{SO}_2)_2$ などのフッ素含有リチウム塩が代表的なものとして例示される。これらのフッ素含有リチウム塩は、一種単独を使用してもよく必要に応じて二種以上を併用してもよい。

【0017】また、正極活物質としては、リチウムを吸蔵放出可能な化合物であれば特に制限なく使用することができ、たとえば TiO_2 、 V_2O_5 などの所謂トンネル状の空孔を有する酸化物や、 TiS_2 、 MoS_2 などの層状構造の金属カルコゲン化合物が例示されるが、特に好適な正極活物質としては、組成式 Li_xMO_2 又は $\text{Li}_y\text{M}_2\text{O}_4$ （ただし、Mは遷移元素、 $0 \leq x \leq 1$ 、 $0 \leq y \leq 2$ ）で表される複合酸化物が挙げられる。かかる複合酸化物の具体例としては、 LiCoO_2 、 LiMnO_2 、 LiNiO_2 、 LiCrO_2 、 LiMn_2O_4 が挙げられる。

【0018】

【作用】本発明電池においては、エチレンカーボネート(A)、それに比し凝固点の低い特定の環状炭酸エステル(B)及び非環状炭酸エステル(C)が所定の比率で混合された混合溶媒が電解液溶媒として使用されているので、 -20°C 以下の低温下における放電容量の低下が小さい。なお、特定の環状炭酸エステル(B)の配合比率が特定の範囲内(10~30重量%)に規制されているので、易分解性の環状炭酸エステル(B)と負極材料たる炭素材料との反応により分解ガスが発生することに起因する常温下での容量低下も少ない。

【0019】

【実施例】以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明は下記実施例により何ら限定されるものではなく、その要旨を変更しない範囲において適宜変更して実施することが可能なものである。

【0020】(実施例1)

〔正極の作製〕 LiNiO_2 と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:5:5で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔に塗布圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0021】〔負極の作製〕400メッシュパスの負極材料としての天然黒鉛(d_{90} :3.35 μm 、 L_c :2000 μm)に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを、重量比95:5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を集電体としての銅箔に塗布圧延し、 250°C で2時間真空下で加熱処理して負極を作製した。

【0022】〔非水系電解液の調製〕エチレンカーボネートとプロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの体積比1:1:2の混合溶媒に、溶質としての LiPF_6 を1モル/リットル溶かして非水系電解液を調製した。

【0023】〔本発明電池の作製〕以上の正負両極及び非水系電解液を用いて円筒型の本発明電池BA1を作製した(電池寸法:直径14.2mm;長さ50.0mm)。なお、セパレータとしては、ポリプロピレン製の微孔性薄膜(ポリプラスチック社製、商品名「セルガード3401」)を用いた。

【0024】図1は作製した本発明電池BA1の断面図であり、図示の本発明電池BA1は、正極1及び負極2、これら両電極を離隔するセパレータ3、正極リード4、負極リード5、正極外部端子6、負極缶7などからなる。正極1及び負極2は電解液が注入されたセパレータ3を介して渦巻き状に巻き取られた状態で負極缶7内に収容されており、正極1は正極リード4を介して正極外部端子6に、また負極2は負極リード5を介して負極缶7に接続され、電池BA1内部で生じた化学エネルギーを電気エネルギーとして外部へ取り出し得るようになっている。

【0025】(比較例1)非水系電解液として、エチレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に溶質としての LiPF_6 を1モル/リットル溶かして得た溶液を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、比較電池BC1を作製した。

【0026】(比較例2)非水系電解液として、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネートとの等体積混合溶媒に溶質としての LiPF_6 を1モル/リットル溶かして得た溶液を使用したこと以外は、実施例1と同様にして、比較電池BC2を作製した。

【0027】(サイクル試験)本発明電池BA1及び比

較電池BC1、BC2について、室温(25°C)及び-20°Cにおいて、充電電流200mAで充電終止電圧4.1Vまで充電した後、放電電流200mAで放電終止電圧2.75Vまで放電する工程を1サイクルとするサイクル試験を行った。

【0028】図2は室温下における、また図3は-20°Cにおける、各電池のサイクル初期の放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、横軸に容量(mAh)をとって示したグラフである。

【0029】両図より、室温下においては、本発明電池BA1及び比較電池BC1の放電容量はともに500mAh程度と差異はないが、-20°Cにおいては、本発明電池BA1では400mAh程度にしか容量低下していないのに対して、比較電池BC1では160mAh程度にまで容量が低下しており、低温下における容量低下が大きいことが分かる。なお、比較電池BC2は、室温(25°C)及び-20°Cのいずれにおいても、放電容量が極めて小さく、プロピレンカーボネートとジメチルカーボネート(非環状炭酸エステル)との混合溶媒を使用したのでは、実用可能な容量を有する非水系電解液二次電池が得られ難いことが分かる。

【0030】(実施例2)

〔正極の作製〕LiCoO₂と、導電剤としてのカーボンブラックと、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンとを、重量比90:5:5で混合して正極合剤を得た。この正極合剤を集電体としてのアルミニウム箔に塗布圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して正極を作製した。

【0031】〔負極の作製〕400メッシュパスの負極材料としての天然黒鉛(d₀₀₂:3.37Å、Lc:300Å)に、結着剤としてのポリフッ化ビニリデンを、重量比95:5の比率で混合して負極合剤を得た。この負極合剤を集電体としての銅箔に塗布圧延し、250°Cで2時間真空下で加熱処理して負極を作製した。

【0032】〔非水系電解液の調製〕エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの体積比1:1:2の混合溶媒に、溶質としてのLiPF₆を1モル/リットル溶かして非水系電解液を調製した。

【0033】〔本発明電池の作製〕以上の正負両極及び非水系電解液を用いたこと以外は実施例1と同様にして

本発明電池BA2を作製した。

【0034】(比較例3)非水系電解液として、エチレンカーボネートとブチレンカーボネートとの等体積混合溶媒に溶質としてのLiPF₆を1モル/リットル溶かして得た溶液を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、比較電池BC3を作製した。

【0035】(比較例4)非水系電解液として、ブチレンカーボネートとジエチルカーボネートとの等体積混合溶媒に溶質としてのLiPF₆を1モル/リットル溶かして得た溶液を使用したこと以外は、実施例2と同様にして、比較電池BC4を作製した。

【0036】(サイクル試験)本発明電池BA2及び比較電池BC3、BC4について、先のサイクル試験と同じ条件で、室温及び-20°Cにおいて、サイクル試験を行った。

【0037】図4は室温下における、また図5は-20°Cにおける各電池のサイクル初期の放電特性を、縦軸に電池電圧(V)を、横軸に容量(mAh)をとって示したグラフである。

【0038】両図より、室温下においては、本発明電池BA2及び比較電池BC3の放電容量はともに500mAh程度と差異はないが、-20°Cにおいては、本発明電池BA2では430mAh程度にしか容量低下していないのに対して、比較電池BC3では200mAh程度にまで容量が低下しており、低温下における容量低下が大きいことが分かる。なお、比較電池BC4は、室温及び-20°Cのいずれにおいても、放電容量が極めて小さく、ブチレンカーボネートとジエチルカーボネート(非環状炭酸エステル)との混合溶媒を使用したのでは、実用可能な容量を有する非水系電解液二次電池が得られ難いことが分かる。

【0039】(実施例3~17及び比較例5~38)エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジメチルカーボネートの混合比率が異なる次の表1及び表2に示す組成の混合溶媒を使用したこと以外は実施例1と同様にして、本発明電池BA3~BA17及び比較電池BC5~BC38を作製した。なお、両表中、EC、PC、DMCは、それぞれエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジメチルカーボネートを表す。

【0040】

【表1】

本発明電池	重量混合比率 (%)			比較電池	重量混合比率 (%)		
	EC	PC	DMC		EC	PC	DMC
BA3	50	30	20	BC5	0	80	20
BA4	40	30	30	BC6	10	70	20
BA5	50	20	30	BC7	20	60	20
BA6	30	30	40	BC8	30	50	20
BA7	40	20	40	BC9	40	40	20
BA8	50	10	40	BC10	60	20	20
BA9	20	30	50	BC11	70	10	20
BA10	30	20	50	BC12	80	0	20
BA11	40	10	50	BC13	0	70	30
BA12	10	30	60	BC14	10	60	30
BA13	20	20	60	BC15	20	50	30
BA14	30	10	60	BC16	30	40	30
BA15	10	20	70	BC17	60	10	30
BA16	20	10	70	BC18	70	0	30
BA17	10	10	80				

【0041】

* * 【表2】

比較電池	重量混合比率 (%)			比較電池	重量混合比率 (%)		
	EC	PC	DMC		EC	PC	DMC
BC19	0	60	40	BC29	5	25	70
BC20	10	50	40	BC30	25	5	70
BC21	20	40	40	BC31	30	0	70
BC22	60	0	40	BC32	0	20	80
BC23	0	50	50	BC33	5	15	80
BC24	10	40	50	BC34	15	5	80
BC25	50	0	50	BC35	20	0	80
BC26	0	40	60	BC36	0	10	90
BC27	40	0	60	BC37	5	5	90
BC28	0	30	70	BC38	10	0	90

【0042】（サイクル試験）本発明電池BA3～BA17及び比較電池BC5～BC38について、先のサイクル試験と同じ条件で、 -20°C において、サイクル試験を行った。

【0043】図6～図13は、各電池の -20°C におけるサイクル初期の放電特性を、縦軸に放電容量(mAh)を、横軸に混合溶媒の重量混合比率(%)をとって示したグラフである。

【0044】これらの図より、エチレンカーボネート、プロピレンカーボネート及びジメチルカーボネートの混合比率が本発明で規制する範囲内にある本発明電池BA

3～BA17は、これらの混合比率が本発明で規制する範囲を外れる比較電池BC5～BC38に比し、低温下における放電容量が大きいことが分かる。

【0045】叙上の実施例では、本発明を円筒型電池を例に挙げて説明したが、電池の形状に特に制限はなく、本発明は扁平型、角型等、種々の形状の非水系電解液二次電池に適用し得るものである。

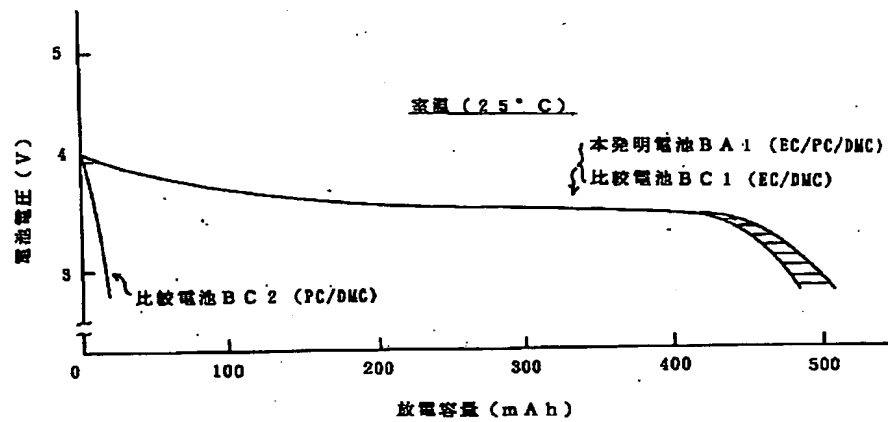
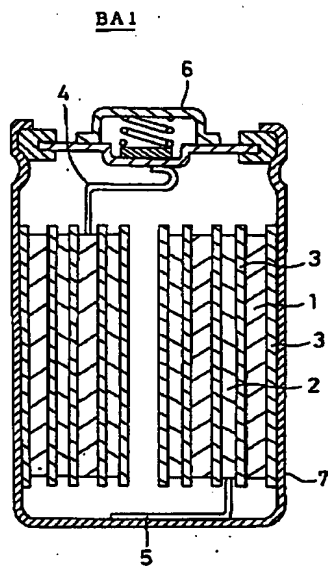
【0046】

【発明の効果】本発明電池は低温下での容量低下が小さいなど、本発明は優れた特有の効果奏する。

【図面の簡単な説明】

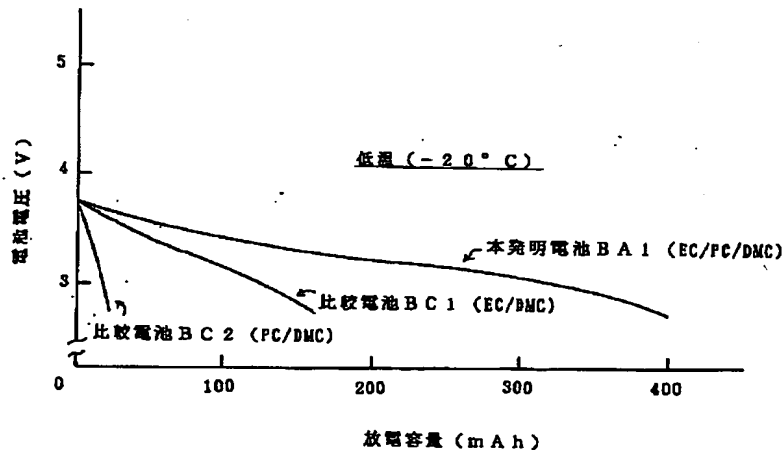
- 【図1】円筒型の本発明電池BA1の断面図である。
 【図2】室温下における放電特性図である。
 【図3】 -20°C における放電特性図である。
 【図4】室温下における放電特性図である。
 【図5】 -20°C における放電特性図である。
 【図6】 -20°C における放電特性図である。
 【図7】 -20°C における放電特性図である。
 【図8】 -20°C における放電特性図である。
 【図9】 -20°C における放電特性図である。

【図1】

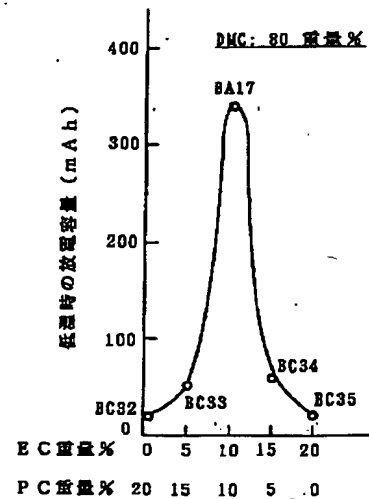


【図2】

【図3】



【図12】



- * 【図10】 -20°C における放電特性図である。
 【図11】 -20°C における放電特性図である。
 【図12】 -20°C における放電特性図である。
 【図13】 -20°C における放電特性図である。

【符号の説明】

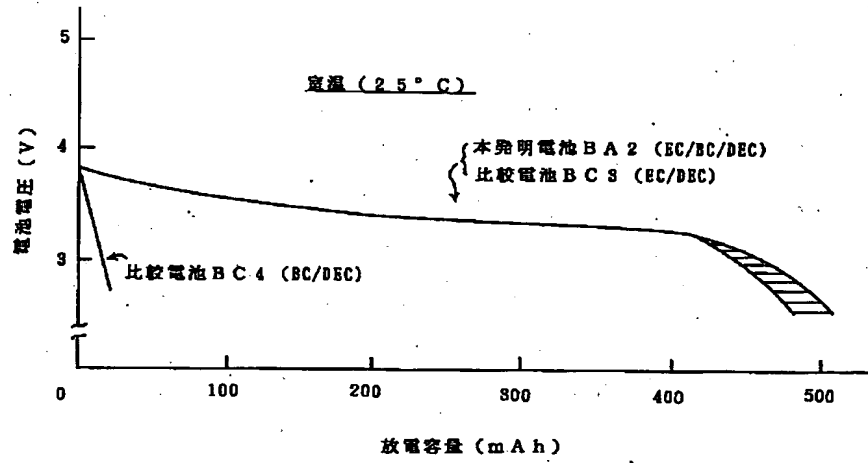
BA1 円筒型の本発明電池

1 正極

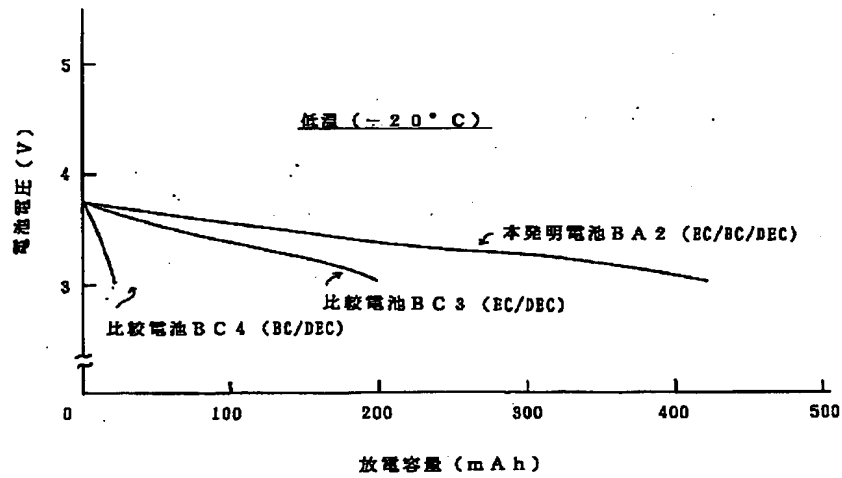
2 負極

* 3 セパレータ

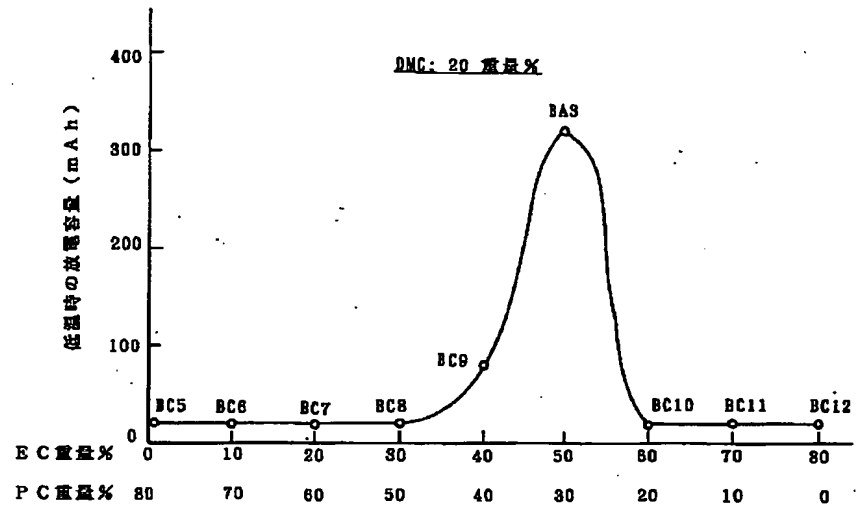
【図4】



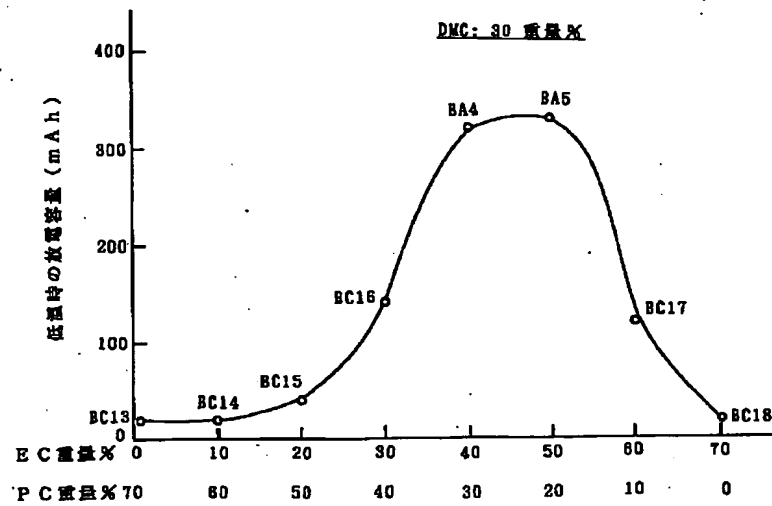
【図5】



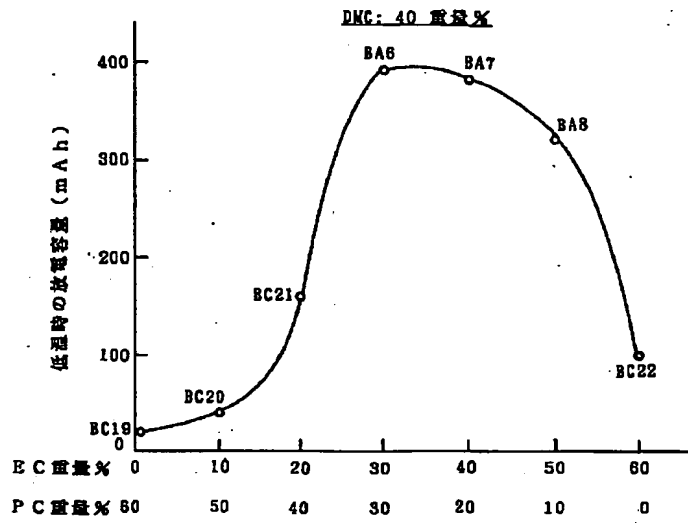
【図6】



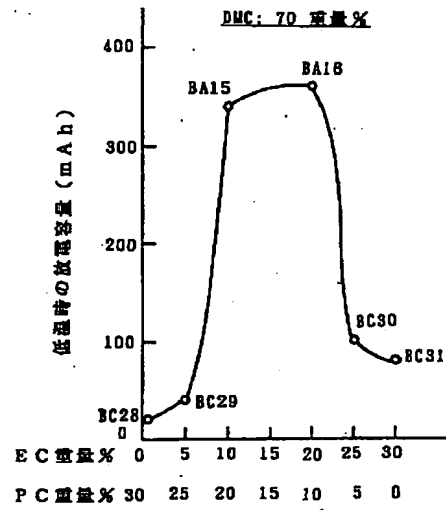
【図7】



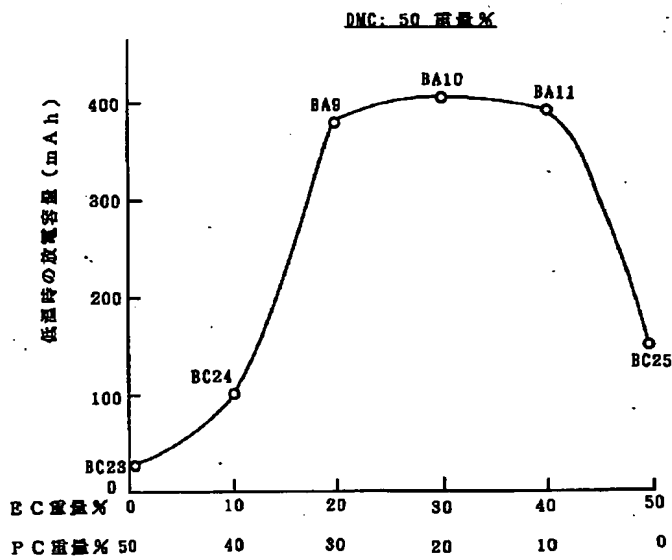
【図8】



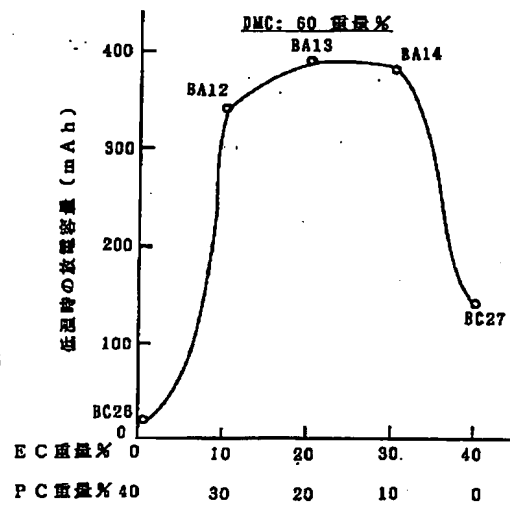
【図11】



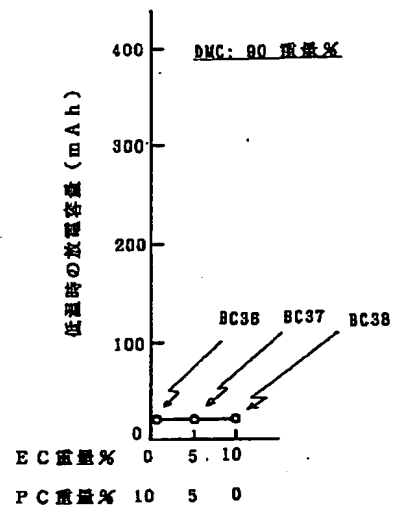
【図9】



【図10】



【図13】



フロントページの続き

(72)発明者 斎藤 俊彦
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内

(72)発明者 西尾 晃治
大阪府守口市京阪本通2丁目18番地 三洋
電機株式会社内